Requested document:

ø

JP2004277297 click here to view the pdf document

METHOD FOR PRODUCING ACETIC ACID USING HETEROGENEOUS CATALYST								
Patent Number:								
Publication date:	2004-10-07							
Inventor(s):	HOSONO YASUO; MATSUMOTO TADASHI; SATO REI; MINAMI TAKESHI; NAGASAWA CHIEKO							
Applicant(s):	CHIYODA CHEM ENG CONSTRUCT CO							
Requested Patent:	JP2004277297							
Application Number:	JP20030067896 20030313							
Priority Number(s):	JP20030067896 20030313							
IPC Classification:	C07B61/00; C07C51/12; B01D3/06; C07C53/08							
EC Classification:								
Equivalents:	☐ <u>CN1809523</u>							
Abstract								
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for carrying out a reaction at a high catalyst concentration in the method for producing acetic acid according to a heterogeneous catalyst reaction using a bubble tower type reactor. SOLUTION: This method for producing the acetic acid comprises carbonylating methanol with CO (carbon monoxide) according to the heterogeneous catalyst reaction using the bubble tower type reactor. In the method, the solid catalyst concentration is >=100 kg/m3based on a reaction volume and the CO partial pressure in the reactor is within the range of 1.0-2.5 MPa. The discharge ratio of the CO is 3-15% based on a theoretical amount of reaction and the liquid superficial speed is 0.2-1.0 m/s. COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI Data supplied from the esp@cenet database - I2								
Data supplied from the esp@cenet database - 12								

(19) 日本国特許厅(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特**昭2004-277297** (P2004-277297A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.C1. ⁷	FI			テーマ	コード	(麥考)	
CO7C 51/12	CO7C	51/12		4 D O	76		
BO1D 3/06	BO1D	3/06	Z	4 H O	06		
CO7C 53/08	CO7C	53/08		4 H O	39		
// CO7B 61/00	CO7B	61/00 3	300				
		審査請求	未請求 請	常求項の数 11	ОL	(全 9]	頁)
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2003-67896 (P2003-67896) 平成15年3月13日 (2003.3.13)	(71) 出願人	000003285 千代田化コ	大田化工建股株式会社 京川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12			
(22) HINSKII							
		(74) 代理人	100064447				
		(74) 代理人	100085176				
		(74) 代理人	弁理士 加 100106703				
			弁理士 酉				
		(74) 代理人	100096943	}			
		l <u>-</u> .		3井 伸一			
		(74) 代理人	100091889				
			弁理士 豚	聚野 育男			
					最終	頁に続く	

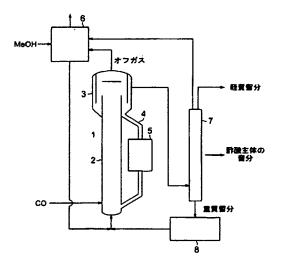
(54) 【発明の名称】不均一系触媒を用いた酢酸の製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、気泡塔型反応器を用いて不均一系触 媒反応によって酢酸を製造する方法において、高触媒濃 度で反応を行なう方法を提供することを目的とする。

【解決手段】気泡塔型反応器を用いて不均一系触媒反応によって一酸化炭素(CO)でメタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法において、固体触媒濃度を反応容積あたり100kg/m³以上、反応器内の一酸化炭素分圧を1.0~2.5MPaの範囲、一酸化炭素の排出率を理論反応量の3~15%、かつ、液空塔速度を0.2~1.0m/secとする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

Į.

2

気泡塔型反応器を用いて不均一系触媒反応によって一酸化炭素(CO)でメタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法において、固体触媒濃度が反応容積あたり100kg/m³以上であり、反応器内の一酸化炭素分圧が1.0~2.5MPaの範囲であり、一酸化炭素の排出率が理論反応量の3~15%であり、かつ、液空塔速度が0.2~1.0m/secであることを特徴とする酢酸の製造方法。

【請求項2】

反応器内の一酸化炭素分圧が1.7~2.2MPaの範囲である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

一酸化炭素の排出率が理論反応量の5~10%である請求項1または2に記載の製造方法

【請求項4】

固体触媒がビニルピリジン樹脂担体上にロジウム錯体を担持させたものである請求項1~ 3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】

助触媒としてヨウ化メチルを使用する請求項1~4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】

溶媒として酢酸および酢酸メチルを使用する請求項1~5のいずれか記載の製造方法。

【 請求項7】

水分濃度が2~10重量%である請求項1~6のいずれか記載の製造方法。

【請求項8】

気泡塔型反応器の長さと直径との比(L/D)が8以上である請求項1~7のいずれか記載の製造方法。

【請求項9】

気泡塔型反応器が外部循環路を有するものであり、該循環路中に熱交換装置が組み込まれている請求項1~8のいずれか記載の製造方法。

【請求項10】

反応器上部に設置された分離装置によって固体触媒を含む反応液から液体反応生成物のみを取り出してフラッシュカラムに送り、軽質留分、酢酸を主体とする留分および重質留分をそれぞれフラッシュカラムの塔頂部、中間部および底部から取り出して分離する請求項1~9のいずれか記載の製造方法。

【請求項11】

重質留分の少なくとも一部を含窒素化合物除去装置で処理して気泡塔型反応器に循環させる請求項10に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は酢酸を製造する方法に関する。より詳しくは、本発明は、気泡塔型反応器を用いて不均一系触媒反応によって酢酸を製造する方法において、高触媒濃度で反応を行なうものである。

[0002]

【従来の技術】

貴金属触媒の存在下にメタノールと一酸化炭素(CO)を反応させて酢酸を製造する方法は、いわゆる「モンサント法」としてよく知られている。当初、この方法は、水を含む酢酸溶媒に触媒金属としてロジウム化合物および反応促進剤としてヨウ化メチルを溶解させた反応液中でメタノールと一酸化炭素を反応させる均一系触媒反応によるもの(特許文献1)として開発されたが、その後、その変法として、ロジウム化合物を担持した固体触媒を用いる不均一系触媒反応によるもの(特許文献2)が開発された。均一系触媒反応によ

るものは、溶媒に対する触媒金属の溶解度が低いために反応速度を上げられず、いきおい 反応器が大型化するといった問題や、反応速度および酢酸選択率を上げるため、および溶 解している触媒の析出を防ぐためには、反応液中にある程度高濃度で水分を存在させる必 要があり、これが反応促進剤として用いられているヨウ化メチルの加水分解を生じさせ、 収率の低下や装置の腐蝕を引き起こすといった問題があることから、そうした問題の少な い不均一系触媒反応によるものが開発されたという経緯がある。

[0003]

不均一系触媒反応によるメタノールのカルボニル化は、通常、溶媒として酢酸を用い、ロジウム化合物を担持した固体触媒と反応促進剤としてのヨウ化メチルの存在下に、メタノールと一酸化炭素とを加熱加圧下の反応器中で反応させるものである。反応器から抜き出した反応生成液は蒸留などの手段を含む分離系に導き、生成した酢酸は分離回収し、分離後の残液は反応器に戻す。このとき、反応器内は、酢酸、メタノール、ヨウ化メチルなどからなる反応液中に固体触媒粒子が含まれる2相系(より詳しくは、さらに一酸化炭素ガスの気泡が含まれる3相系)すなわち不均一系である。なお、反応液中には、上記成分のほか、反応副生物である酢酸メチル、ジメチルエーテル、ヨウ化水素、水なども含まれる。固体触媒としては、通常、ピリジン環を分子構造内に含む不溶性樹脂粒子にロジウム錯体を担持させたものが用いられる。

[0004]

このような不均一系触媒を用いたカルボニル化反応には、反応液を攪拌翼で攪拌する攪拌 混合式反応器 (CSTR) や、反応液を気泡で攪拌する気泡塔型反応器を使用することが できる。

[0005]

攪拌混合式反応器を用いる場合、反応溶媒中に固体触媒を攪拌懸濁させ、底部より反応原料の液体メタノールと一酸化炭素(CO)ガスを注入して反応を行なう。かかる攪拌槽型懸濁反応器の場合、COガスの液中での滞留時間が比較的小さく、ひとたび反応器内の気相中に出たCOは再溶解が難しくCOロスが多い。また、固体触媒を反応器から流出させずに反応液のみを取り出すことも構造的に困難である。さらに、攪拌機によって触媒粒子の微粉化が助長されて、触媒の分離及び触媒寿命の悪化が問題となる。

[0006]

一方、気泡塔型反応器はこのような点において有利なものであり、反応器が筒状であるのでその中を通過するCOガスの滞留時間を大きくとることができる。かかる気泡塔型反応器の場合、筒状の反応筒内に反応溶媒と固体触媒とを充填し、ここへ底部より反応原料の液体メタノールを供給するとともに、底部からCOガスを上部に向かって噴出させる。この噴出されたCOガスが気泡となって反応筒内の液体中を上昇し、その際のガスリフト効果によって触媒も反応筒内を上方へ押し上げられるとともに液体内へ分散させられ、カルボニル化反応が進行する。次いで、反応筒を上昇した固体触媒を含む反応液は、反応筒上部に設置された分離装置によって、その一部が固体触媒を含まない液体反応生成物として分離装置上部から取り出され、残りの固体触媒を含む反応液は、その自重により循環路を通って反応筒底部に戻り、再度反応筒に供給されて循環する(特許文献3)。

[0007]

しかし、このような構成の気泡塔型反応器の場合、固体触媒の均一な分散を得るためには、触媒濃度を比較的低濃度に抑える必要があるために生産性が低く、一定の生産量を確保するためには装置が大型化してしまうといった問題点があった。生産性を上げるためにそのまま高触媒濃度を適用した場合には、循環速度が不足して固体触媒が偏在し、酢酸の反応生産性が低下したり、副反応が促進されたりする。極端な場合、循環路に固体触媒沈着による閉塞が生じたりして長期安定操作に問題が生じる。

[0008]

【特許文献1】

特公昭47-3334号公報

【特許文献2】

特開昭63-253047号公報

【特許文献3】

۸

特開平6-340242(段落[0038]~[0044])

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

以上述べたように、気泡塔型反応器を用いた不均一系触媒反応によってメタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法は、比較的低い触媒濃度で行なわなければならず、一定の生産量を確保するために装置が大型化してしまうといった問題があった。そこで、本発明は、高触媒濃度の下でも、固体触媒が偏在せず、しかも酢酸の反応生産性が低下せず、かつ循環路における固体触媒沈着による閉塞などが発生しない、長期安定的な操作が期待できる酢酸製造方法を提供するものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、気泡塔型反応器を用いて不均一系触媒反応によって一酸化炭素(CO)でメタノールをカルボニル化して酢酸を製造する方法において、固体触媒濃度を反応容積あたり100kg/m³以上、反応器内の一酸化炭素分圧を1.0~2.5MPa、一酸化炭素の排出率を理論反応量の3~15%、かつ、液空塔速度を0.2~1.0m/secとすることによって前記課題を解決するものである。【0011】

固体触媒濃度を反応容積あたり100kg/m³以上とすることで反応生産性が向上し、より小型の反応器を使用することができるため、生産コストを低減することができる。ここで、固体触媒濃度とは、反応器本体および循環系をあわせた全体の平均触媒濃度のことをいう。

[0012]

かかる高触媒濃度下においても、COによるカルボニル化反応の律速となるCOガスの気ー液間の物質移動定数K1a(液相容量係数)を一定以上(例えば、700以上)に維持するために、反応器内の一酸化炭素分圧を1.0~2.5MPa、好ましくは1.7~2.2MPaの範囲に保つ。一酸化炭素分圧が1.0以下であると、著しく総合的な反応生産性が低下することとなる。一方、一酸化炭素分圧を2.5MPaより高くしてもそれ以上反応速度はあまり向上しない。一酸化炭素分圧をかかる範囲に保持することにより、全反応圧を経済的な1.5~5.9MPa、好ましくは3.0~4.5MPaの範囲とすることが可能となる。

[0013]

また同様に、十分なK1 a値を確保するために一酸化炭素を過剰に供給し、その排出率(理論反応量に対する過剰量)を $3\sim15\%$ 、好ましくは $5\sim10\%$ に設定する。排出率を 3%以上とすることによってK1 a値が顕著に向上するが、15%以上では経済性の点で 好ましくない。C0ガスを過剰に供給することによって、その分ガスリフト効果も向上し、固体触媒の均一流動化に寄与することになる。

[0014]

さらに、高触媒濃度下においても、均一な分散状態を維持し、循環速度不足による固体触媒の偏在によって酢酸生産性が低下したり、副反応が促進されたりするのを防ぐために、反応器内を上昇する反応液体の液空塔速度を0.2~1.0m/secとする。液空塔速度を1.0m/secより大きくすると、COガスの過剰排出率が大きくなったり、反応器高さが著しく大きくなったり、滞留時間が不十分になったりするので好ましくない。一方、反応液体の液空塔速度を0.2m/sec以下にすると、触媒分布に偏りが生じ、局所反応による副反応増加、触媒寿命の短縮の原因となる。また同様に、COガスのガス空塔速度は2~8cm/secとすることが好ましい。なお、ここでいうガス空塔速度とは、反応器下部のガス導入部および反応器塔頂部でのガス空塔速度の平均値である。これによって、筒状反応器内を上昇するCOガスのガスリフト効果とともに固体触媒の均一な分散状態が得られ、必要な循環流動を安定して維持することができる。

[0015]

本発明の不均一系カルボニル化反応による酢酸の製造方法に使用する気泡塔型反応器は、十分な反応効率を得るために必要な気液接触時間と循環流動とを確保する必要があることから、反応器の長さと直径との比(L/D)が8以上であることが好ましい。L/Dが8以上であると、反応部(ライザー部)の気体のホールドアップ量が増加して液下降流部(ダウンカマー部)と充分な密度差が生じる事によって上述の0.2m/sec以上の固体触媒スラリー液の均一循環流を確保することができる。また、気泡塔型反応器として、外部循環方式あるいは内部循環方式のいずれの方式も使用することができるが、外部循環方式の場合は、反応熱を取り除くために該循環路中に熱交換装置を組み込むことも好ましい

[0016]

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について述べる。

図1に本発明の酢酸の製造方法に使用することができる外部循環方式気泡塔型反応器システムの一例を模式的に示す。かかる反応器を用いて酢酸を製造するには、まず反応器1の筒状のライザー部2に固体触媒を充填する。固体触媒としては、一般的方法では多孔質架橋構造を有する塩基性樹脂を担体とするロジウム錯体含有固体触媒が好ましく用いられ、とくに樹脂担体上にロジウム錯体を担持させたもの、例えばビニルピリジン樹脂に金属ロジウムを担持した固体触媒を使用することが望ましい。次いで、固体触媒の充填された反応器内に反応原料のメタノール、反応溶媒および助触媒からなる混合液を供給し充填する。反応溶媒としては、従来公知の各種のものが用いられる。一般的には、炭素数が2以上のカルボニル基含有有機溶媒を含むものが用いられる。とくに、酢酸および酢酸メチルを使用することが望ましい。また、一般的には助触媒としてはヨウ化アルキル、例えばヨウ化メチルを使用することができる。

[0017]

反応原料、溶媒および固体触媒が充填された反応器 1 のライザー部 2 の底部から、反応原料のメタノール、反応溶媒および助触媒からなる混合液を供給するとともに、C O ガスを上部に向かって噴出させる。この噴出されたC O ガスが気泡となってライザー部 2 内の液体中を上昇し、その際のガスリフト効果によって触媒も反応筒内を上方へ押し上げられる。この際、一酸化炭素分圧を 1.0~2.5 M P a、好ましくは 1.7~2.2 M P a の範囲に保つとともに、その排出率を理論反応量の 3~15%、好ましくは 5~10%になるように調整する。なおこの際、一酸化炭素のガス空塔速度(反応器下部のガス導入部および反応器塔頂部でのガス空塔速度の平均値)を 2~8 c m/se c の範囲となるように条件を設定することが好ましい。一酸化炭素のガス空塔速度は、触媒の安定循環と K 1 a に影響を与える。これを 2 c m/se c 以下にすると液循環速度が 0.2 m/se c 以下になったり、十分な K 1 a 値が確保できず生産性が低下する。また、8 c m/se c 以上では、一酸化炭素のロス増加、反応器圧力上昇に伴なう経済性低下を招く。

[0018]

そして、反応温度を170~190℃、全反応圧を3.0~4.5MPa程度とすることにより、一酸化炭素によるメタノールのカルボニル化反応が進行し、酢酸が生成する。この際、一部のメタノールはメタノール同士、あるいは生成した酢酸と反応して、副生物であるジメチルエーテル、酢酸メチル、水などを生成する。なお、反応器内の水分濃度が2重量%以下になると、反応速度が著しく低下し、生産性の低下を招く。反応器内の水分濃度が10重量%以上になると、反応液から製品酢酸を分離する設備のエネルギー負荷増加、腐食性物質である沃化水素濃度の増大、設備の大型化を招き、経済性が低下するため、反応器内の水分濃度は2~10重量%に調整することが好ましい。

[0019]

次いで、ライザー部2を上昇した固体触媒を含む反応液は、反応器1の上部に設置された セパレータ部3によって、その一部が固体触媒を含まない液体反応生成物としてセパレー タ部3の上部から取り出され、残りの固体触媒を含む反応液は、ダウンカマー部4を通っ て反応器底部に戻り、再度反応筒に供給されて循環する。この際、反応器内を上昇する反 応液体の液空塔速度が0.2~1.0 m/secとなるようにする。これによって、固体 触媒の均一な分散状態が得られ、必要な循環流動を安定して維持することができる。なお メタノールのカルボニル化反応は発熱反応であるので、発生した熱を取り除くために外 部循環路を構成するダウンカマー部4に熱交換装置5を設けるのが好ましい。また、過剰 に供給されたCOガスはセパレータ部3の頂部からオフガスとして排出されて排ガス吸収 装置6に送られ、液体反応原料に吸収させて再度反応器に供給される。

[0020]

セパレータ部3で分離された液体反応生成物は、次いでフラッシュカラム7に送られ、ヨウ化メチル、酢酸メチルおよび水を主体とした軽質留分、酢酸を主体とする留分ならびにロジウム触媒、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水およびメタノールを含む重質留分が、それぞれフラッシュカラム7の塔頂部、中間部および底部から取り出されて分離される。このうち、重質成分は再度反応容器に戻されて循環させられるのであるが、固体触媒担体のビニルピリジン樹脂から分解脱離したピリジン化合物等の含窒素化合物が少量含まれており、これが循環液中に蓄積されると、ロジウム錯イオンの脱離を誘起し、触媒機能の低下を引き起こすことになる。そこで、重質成分の少なくとも一部を含窒素化合物除去装置8で処理し、ロジウム錯イオンの脱離を引き起こす含窒素化合物を取り除くことが好ましい。含窒素化合物除去装置8としては、イオン交換樹脂が充填されたものを使用することができる。軽質留分中に溶解しているガス分(主にCOガス)は排ガス吸収装置に送られるメタノールに吸収されて、反応塔に供給される。

[0021]

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0022]

実験は、図1の外部循環方式気泡塔型反応器システムの模擬試験装置(高さ15m、反応器内径150mm)で行なった。触媒(ロジウム錯体を担持させたビニルピリジン系イオン交換樹脂)(比重:1.2、平均粒径0.45mm)を所定量反応塔内に充填した後、液体導入管から酢酸をライザー部2内に充填した。次いで、導入管を通してライザー部2の底部から上方に向けて一酸化炭素(CO)を所定流速で噴出させ、酢酸および触媒の循環を開始するとともに、CO導入によって溢れた酢酸の一部をセパレータ部3から配管を通して抜き出した。また、過剰なCOガスをセパレータ部3頂部から排出させた。バルブ調整によって反応器内を所定圧に維持し、酢酸および固体触媒を循環させながらヒーターにより反応筒内温度を一定温度に昇温した。次いで、配管を通して反応原料を一定速度で反応塔内に導入するとともに、溢れた反応液をセパレータ部3から配管を通して抜き出した。

[0023]

このような操作に基づいて以下の条件で実施例、比較例を実施した。

[0024]

実施例1

以下の反応条件で酢酸を製造し、ここで得られた総合反応生産性(単位反応体積あたりの酢酸生成速度、kmol/h/m³)を10として以下の実施例、比較例について比較評価を行った。なお、この場合のKla値(疋田らの式で求められる液相容量係数)は、塔頂部で約1000Hr-1、ガス導入部で約5000Hr-1と算出される。

(反応条件)

固体触媒濃度: 280kg/m³

一酸化炭素分圧: 1.8MPa

一酸化炭素排出率: 7%

液空塔速度: 0.3m/sec

以下同様にして下記反応条件で酢酸を製造し、総合反応生産性を評価した結果を表1に示した。

[0025]

実施例2

(反応条件)

 固体触媒濃度:
 280kg/m³

 一酸化炭素分圧:
 1.8MPa

 一酸化炭素排出率:
 15%

 液空塔速度:
 0.4m/sec

【0026】

比較例1

下記反応条件で酢酸製造を実施したところ、実施例1と比較した総合反応生産性は7であった。

(反応条件)

固体触媒濃度: 280kg/m³ 一酸化炭素分圧: 1.8MPa

一酸化炭素排出率: 2%

液空塔速度: 0.25m/sec

[0027]

比較例2

下記反応条件で酢酸製造を実施したところ、実施例1と比較した総合反応生産性は3であった。

(反応条件)

固体触媒濃度: 280kg/m³ 一酸化炭素分圧: 0.9MPa

一酸化炭素排出率: 5%

液空塔速度: 0.2m/sec

【0028】 比較例3

下記反応条件で酢酸製造を実施したところ、実施例1と比較した総合反応生産性は3であった。

(反応条件)

固体触媒濃度: 90kg/m³ 一酸化炭素分圧: 1.8MPa 一酸化炭素排出率: 5%

液空塔速度: 0.15m/sec

【0029】 【表1】

	固体触媒濃度 (kg/m³)	CO分压 (MPa)	CO排出率 (%)	液空塔速度 (m/sec)	Kla値 (1/Hr)	総合反応生産性 (酢酸kmol/h)/m³
実施例1	280	1. 8	7	0. 3	1000~5000	10
実施例2	280	1, 8	15	0. 4	1500~5500	12
比較例1	280	1. 8	2	0. 25	300~4500	7
比較例2	280	0. 9	5	0. 2	500~4500	3
比較例3	90	1. 8	5	0. 15	500~4500	3

[0030]

は困難であった高触媒濃度を適用することが可能となるとともに、高い反応生産性を達成 することができる。

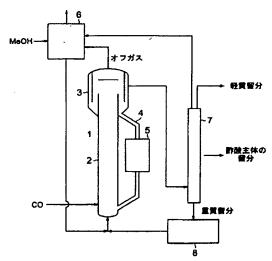
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酢酸の製造方法に使用することができる外部循環方式気泡塔型反応器システムの一例を模式的に示す図である。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 ライザー部
- 3 セパレータ部
- 4 ダウンカマー部
- 5 熱交換装置
- 6 排ガス吸収装置
- 7 フラッシュカラム
- 8 含窒素化合物除去装置

【図1】



(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74)代理人 100104352

弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(72)発明者 細野 恭生

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 松本 忠士

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 佐藤 玲維

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 皆見 武志

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 長澤 知恵子

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

Fターム(参考) 4D076 AA16 AA22 AA23 AA24 BB18 FA02 FA12 HA11 JA02

4H006 AA02 AC46 AD11 BA24 BA49 BA55 BB17 BC11 BC18 BE40

BS10

4H039 CA65 CF30